

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/015865

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

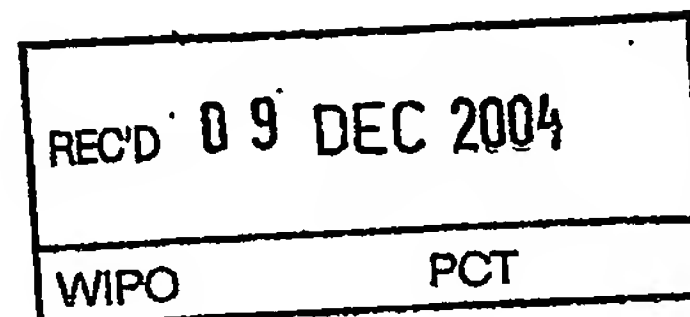
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月22日

出願番号
Application Number: 特願2003-361500
[ST. 10/C]: [JP 2003-361500]

出願人
Applicant(s): 大塚化学株式会社

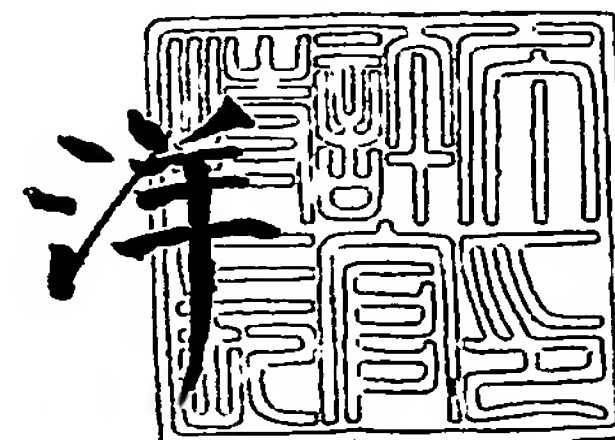


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3106807

【書類名】 特許願
【整理番号】 6172003JP
【提出日】 平成15年10月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 39/00
【発明者】
【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社研究技術
センター内
【氏名】 亀島 隆
【特許出願人】
【識別番号】 302060306
【氏名又は名称】 大塚化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100065215
【弁理士】
【氏名又は名称】 三枝 英二
【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
【識別番号】 100076510
【弁理士】
【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
【識別番号】 100086427
【弁理士】
【氏名又は名称】 小原 健志
【選任した代理人】
【識別番号】 100099988
【弁理士】
【氏名又は名称】 斎藤 健治
【選任した代理人】
【識別番号】 100105821
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤井 淳
【選任した代理人】
【識別番号】 100099911
【弁理士】
【氏名又は名称】 関 仁士
【選任した代理人】
【識別番号】 100108084
【弁理士】
【氏名又は名称】 中野 睦子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001616
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0215192

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法。

【請求項 2】

過酸化物が過硫酸塩である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

過酸化物が過酸化水素である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

過酸化物が過硫酸アンモニウムである請求項 1 に記載の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン（以下「HHTP」ともいう）は、ディスコティック液晶を始めとする機能性有機材料の原料として有用な化合物である。

【0003】

従来、カテコールを遷移金属酸化剤で三量化しHHTP金属錯体及びHHTP過酸化体を得、これを還元処理してHHTPを得る方法（例えば、特許文献1）等により製造されている。

【0004】

しかしながら、この方法では目的物の外観が黒くなるため機能性有機材料としての所望の性質が得られがたく、また高純度で製造することは容易でないため過度の精製工程が必要となるという大きな問題があった。また、この方法は還元処理を行う多段階の製造法であり、多大な労力と脱アルキル化剤や還元剤等の資源を必要とする欠点がある。さらに、塩化第二鉄等危険で環境に有害な金属酸化剤の大量使用と反応後の処理についても工業的には多大な労力と資源を必要とする点で問題となる。

【特許文献1】 特開平9-118642号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、工業的製造において簡便で効率的な高純度HHTPの製造法を提供することを目的とする。具体的には、従来のカテコールと金属酸化剤からHHTPを製造する方法では、高純度でHHTPを製造することは困難であり、しかもHHTP回収のために還元工程が必要であるという問題点が存在していた。そこで、本発明は従来の金属酸化物に替えて過酸化物を採用することにより、簡便かつ効率的な高純度HHTPの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記の課題を解決すべくカテコールの酸化三量化の可能性について種々の酸化剤の検討を行った結果、過酸化物が簡便かつ効果的に高純度HHTPを製造できることを見いだし、さらに検討を加えた結果本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、下記のHHTPの製造方法に関する。

【0008】

項1. カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法。

【0009】

項2. 過酸化物が過硫酸塩である請求項1に記載の製造方法。

【0010】

項3. 過酸化物が過酸化水素である請求項1に記載の製造方法。

【0011】

項4. 過酸化物が過硫酸アンモニウムである請求項1に記載の製造方法。

【0012】

項 5. カテコール 1 モルに対し、過酸化物を 0.5～10 モル使用する項 1 に記載の製造方法。

【0013】

項 6. さらに触媒を用いて反応させる項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。

【0014】

項 7. カテコールと過酸化物の反応後に吸着材を用いた後処理工程を有する項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

【0015】

項 8. 生成物が 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの溶媒和物である項 1～7 のいずれかに記載の製造方法。

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】

本発明は、カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法に係る。

【0018】

過酸化物としては、過硫酸塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0019】

過硫酸塩としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が使用され、特に、過硫酸アンモニウムが好適である。過硫酸塩の使用量は、カテコール 1 モルに対して通常 0.5～10 モル、好ましくは 0.9～2 モルの範囲で使用される。

【0020】

過酸化水素としては、高純度過酸化水素、及び過酸化水素の各種水溶液、エーテル溶液が使用可能であるが、取り扱い上の危険性や工業的入手の容易さを考慮すると 30～60 %の過酸化水素の水溶液が好ましい。過酸化水素の使用量は、カテコール 1 モルに対して通常 0.5～10 モル、好ましくは 0.9～2 モルの範囲で使用される。

【0021】

本反応において反応溶媒は必ずしも必要としないが、反応溶媒を使用する場合、例えば、水；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；THF、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒；酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族溶媒；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル系溶媒；DMFやDMSO等の有機極性溶媒；硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、燐酸等の無機酸水溶液等を単独、もしくは数種を組み合わせる。好ましくは硫酸等の酸の水溶液もしくは硫酸等の酸と有機溶媒の組み合わせが望ましい。特に、酸の水溶液として、50～80 %硫酸や 50～80 %過塩素酸水溶液が好適に用いられる。溶媒の使用量についてはカテコールを必ずしも完全溶解させる程は必要ではなく、若干溶解する条件でも反応は進行する。

【0022】

また、反応を促進するため必要に応じて触媒を用いることもでき、例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 TiCl_4 のようなルイス酸触媒； V_2O_5 等の金属酸化剤；ドデシル硫酸ナトリウム、テトラブチルアンモニウムハライド等の相間移動触媒等の使用が効果的な場合もある。使用量は通常、過酸化物 1 モルに対して 0.5 モル以下が望ましい。

【0023】

反応は、カテコールと過酸化物を混合し、必要に応じ反応溶媒をくわえて、公知の機械的攪拌や超音波の照射等により行う。好ましくはカテコールもしくは過硫酸塩が若干でも溶解する溶媒を用いることが望ましい。また、反応は、通常大気圧程度で大気雰囲気下で行うことができる。反応温度は、通常 -30°C から溶媒の還流温度で行われるが、好ましくは室温付近で反応を行う。反応時間は、上記の過酸化物の使用量、反応溶媒、反応

温度等にもよるが、通常1~20時間程度で完了する。

【0024】

後処理は反応液から未反応原料、副生成物、溶媒などの夾雑物を抽出、蒸留、洗浄、濃縮、沈殿、濾過、乾燥などの常法により除去した後、吸着、溶離、蒸留、沈殿、析出、クロマトグラフィーなど常法の後処理方法を組み合わせて単離することが出来る。

【0025】

特に、工業的スケールで実施する場合には、反応終了後に沈殿物を濾過し、反応液中の副生成物等を吸着剤で除去した後、所定の溶媒（例えば、水、アセトン等）によりHHTPを析出させる方法が好適に採用される。使用される吸着剤としては、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、モレキュラーシーブス及び高分子吸着剤から選ばれる1種又は2種以上である。

【0026】

バッチ式で吸着剤処理する場合、吸着剤の使用量は特に制限されないが、例えば、生成するHHTP100重量部に対し、通常1~50重量部、好ましくは2~25重量部、より好ましくは5~20重量部である。

【0027】

また、カラムに吸着剤を充填して連続的に処理する場合、吸着剤の使用量に制限はなく、カラム操作に支障のない量の充填剤でカラムを作製し、所定の溶剤を用いて溶出処理を行う。吸着能が低下した時点で吸着剤を交換或いは再生すればよい。

【0028】

なお、HHTPは無水物として得ることもできるが、採用する後処理工程に応じてHHTPが溶媒和された形態、例えば、HHTP・水和物（例えば、HHTP・ $1H_2O$ ）、HHTPとアセトンの溶媒和物などとして得ることも可能である。

【発明の効果】

【0029】

本発明は、不安定なHHTPを簡便かつ効果的にしかも高純度にて製造し得る方法であり、特に大規模な工業的製造方法としての利用価値が高い。

【0030】

本発明は、従来法である、HHTPと錯体を形成しやすく且つHHTPをより酸化の進んだ状態まで酸化してしまう金属酸化剤に替えて、HHTPと錯体を形成しない過酸化物を用いてカテコールの酸化三量化を行う方法であり、これにより還元処理を用いない1工程で高純度HHTPの製造が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下に、本発明を実施例を掲げて一層明らかにするが、これに限定されるものではない。以下の各実施例で得られたHHTPの純度の確認は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で行った（カラム：TOSOH TSK-GEL ODS-80TS 4.6×150mm、移動相：メタノール/水（ H_3PO_4 ：0.5モル/L、 NaH_2PO_4 ：0.5モル/L）、流速1.0ml/分）。

【0032】

実施例1

カテコール16.5g（0.15モル）を、溶媒である70%硫酸水溶液50mlに分散し、過酸化物である過硫酸アンモニウム34.2g（0.15モル）を加えた。室温で7時間攪拌した後沈殿を濾別、水洗した。この沈殿物にアセトン300ml、活性炭1.5gを加え室温で30分攪拌、イオン交換水300mlを加えた後アセトンを留去した。得られた沈殿物を濾取、減圧乾燥することによりHHTPの結晶14.16g（収率85.8%、純度>99%）を得た。

【0033】

実施例2

過酸化物として過硫酸アンモニウム68.4g（0.30モル）を用い、溶媒として6

0%過塩素酸水溶液 250 ml を用いたこと以外、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (収率 72.6%、純度 > 99%) を得た。

【0034】

実施例 3

過酸化物として過硫酸アンモニウム 68.4 g (0.30 モル) を用い、溶媒として 60%過塩素酸水溶液 125 ml 及びジクロロエタン 125 ml を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99%) を得た。

【0035】

実施例 4

過酸化物として 60%過酸化水素水 8.5 g (0.15 モル) を用い、溶媒として 70%硫酸 100 ml を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99%) を得た。

【0036】

実施例 5

過酸化物として 31%過酸化水素水 16.5 g (0.15 モル) を用い、溶媒として 70%硫酸 100 ml を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99%) を得た。

【0037】

実施例 6

過酸化物として 31%過酸化水素水 33 g (0.3 モル) を用い、溶媒としてトリフルオロ酢酸 100 ml を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99%) を得た。

【0038】

実施例 7

過酸化物として 31%過酸化水素水 16.5 g (0.15 モル) を用い、溶媒として塩化メチレン 75 ml 及びトリフルオロ酢酸 25 ml を用い、触媒として V_2O_5 2.5 g (0.015 モル) を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99%) を得た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、簡便で効率的な高純度 H H T P の工業的製造法を提供する。

【解決手段】 カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法に関する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 1 5 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 0 3 0 6]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 2 年 1 0 月 1 5 日
新規登録
大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号
大塚化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.